

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-315316

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

C30B 29/30

C30B 33/02

(21)Application number : 2003-113380

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.2003

(72)Inventor : SHIONO YOSHIYUKI

## (54) MANUFACTURING METHOD OF LITHIUM TANTALATE CRYSTAL WHICH IS SINGLY POLARIZED

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a lithium tantalate crystal by increasing the conductivity with a reduction treatment, which prevents the degradation of the previously reduced non-product lithium tantarate crystal used as a reducing material and which lessens the scattering of the conductivity in the product lithium tantarate wherein the singly polarized conductivity of the purpose.

SOLUTION: The method for manufacturing the special lithium tantalate can increase the conductivity of the product crystal and lessen the scattering by incorporating deuterium into the atmosphere at the time of reduction treatment of the non-product lithium tantalate in a high temperature and into the atmosphere at the time of reduction treatment by bringing the non-product lithium tantalate crystal into contact with the singly polarized product lithium tantalate crystal in a lower temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-315316

(P2004-315316A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C30B 29/30

C30B 33/02

F I

C30B 29/30

C30B 33/02

B

テーマコード (参考)

4G077

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2003-113380 (P2003-113380)

(22) 出願日 平成15年4月17日 (2003.4.17)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 塩野 嘉幸

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越

化学工業株式会社群馬事業所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BC37 FE05

(54) 【発明の名称】 単一分極化されたタンタル酸リチウム結晶の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 タンタル酸リチウム結晶の導電率を還元処理にて増加させるという製造方法において、還元材料として用いる予め還元した非製品タンタル酸リチウム結晶の劣化を防ぎ、かつ、目的とする単一分域化された導電率が増加した製品タンタル酸リチウム結晶内の導電率のばらつきを小さくする製造方法を提供するものである。

【解決手段】 非製品タンタル酸リチウム結晶を高温度で還元処理する時の雰囲気及び、より低い温度にて非製品タンタル酸リチウム結晶と単一分域化された製品タンタル酸リチウム結晶とを接触させ還元処理する時の雰囲気中に重水素を入れることで、製品結晶の導電率を増加させ、かつそのばらつきを小さくできる特殊タンタル酸リチウム結晶の製造方法

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

重水素を含む第1の還元雰囲気中にて熱処理されたタンタル酸リチウム結晶を、当該熱処理の温度より低い温度でかつ重水素を含む第2の還元雰囲気中において、単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶に接触することで該単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶の導電率を増加することを特徴とする導電率が増加され単一分極化されたタンタル酸リチウム結晶の製造方法。

## 【請求項2】

前記第1と第2の少なくとも一方の還元雰囲気中の重水素の濃度が0.5%以上であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

10

## 【請求項3】

前記第1と第2の還元雰囲気中の少なくとも一方が更に一酸化炭素と $\text{NO}_x$  ( $x < 2.5$ )の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【請求項4】

該単一分極化されたタンタル酸リチウム結晶として、スライス処理が行われたウエハ、あるいはラップ処理が行われたウエハを用いることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、弾性表面波素子などのウエハ上に金属電極でパターンを形成して電気信号を処理する用途に使用するタンタル酸リチウム結晶の特性改善に関する方法を提供する。

20

## 【0002】

## 【従来の技術】

タンタル酸リチウムは、弾性表面波(SAW)の信号処理といった電気的特性を利用する用途に使用されている。この用途に適したタンタル酸リチウム結晶は、その結晶構造に起因するSAWデバイスに必要とされる圧電気応答(圧電性)を示すが、通常の方法で入手できるタンタル酸リチウム結晶は圧電性に加えて焦電気応答(焦電性)を生じる。

## 【0003】

タンタル酸リチウム結晶の圧電性はタンタル酸リチウム結晶をSAWデバイスとして利用する時に、不可欠となる特性であるが、一方、焦電性はタンタル酸リチウム結晶に温度変化を与えることで結晶の外側表面に発生する表面電荷として観察され、結晶を帯電させるものである。この表面電荷は、タンタル酸リチウム結晶をSAWデバイスとして使用するとき、タンタル酸リチウム結晶からなるウエハ上に形成された金属電極間で火花放電を起こし、SAWデバイスの著しい性能の欠陥を引き起こすとされている。このため、タンタル酸リチウム結晶を用いるSAWデバイスの設計では、表面電荷を発生させない工夫、発生した表面電荷を逃がす工夫、あるいは金属電極同士の間隔を広くするなどの工夫が必要とされ、これら工夫を取り入れるために、SAWデバイス自体の設計に制約が加わるといった不利益があった。

30

## 【0004】

また、タンタル酸リチウム結晶を用いたSAWデバイスの製造工程では金属膜の蒸着、レジストの除去といった工程でタンタル酸リチウム結晶に熱が加わる工程があり、これら工程で加熱あるいは降温といった温度変化がタンタル酸リチウム結晶に与えられるとタンタル酸リチウム結晶の焦電性により外側表面に電荷が発生する。この表面電荷により、金属電極間に火花放電が生じ、電極パターンの破壊となるため、SAWデバイスの製造工程では出来るだけ温度変化を与えないように工夫をしたり、温度変化を緩やかにするといった工夫をしており、これら工夫のために製造工程のスループットが低下したり、あるいはSAWデバイスの性能を保証するマージンが狭くなるといった不利益が生じている。

40

## 【0005】

通常の方法で製造されたタンタル酸リチウム結晶では、焦電性により発生した外側表面の電荷は周囲環境からの遊離電荷により中和され、時間の経過とともに消失するが、この消

50

失時間は数時間以上と長く、SAWデバイスの製造工程では、この自発的な焦電性の消失に期待できない。

#### 【0006】

弾性表面波(SAW)デバイスのような用途に対してはデバイス特性を発揮するために必要とされる圧電性を維持した上で、上記背景により、結晶外側表面に電荷の発生が見られない圧電性結晶の要求が増大しており、このような用途に対して表面電荷の蓄積が見られないタンタル酸リチウム結晶が必要とされており、特願2003-060603にあるように、温度T1で還元処理した非製品タンタル酸リチウム結晶を温度T1より低い温度T2でかつ還元雰囲気中で単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶と接触させることで後者において導電率が向上した単一分域化された製品タンタル酸リチウムを得ることができ

10

#### 【0007】

しかし、この方法では高温で還元処理を繰り返すと非製品タンタル酸リチウム結晶が脆くなり、場合により割れるという欠点があり、また、還元処理した非製品タンタル酸リチウム結晶と単一分域化された製品タンタル酸リチウム結晶を還元雰囲気中で接触させ、加熱することで単一分域化された製品タンタル酸リチウム結晶の導電率は増加するが結晶内で導電率にばらつきが生じるといった欠点があることが分かった。

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、上記された問題の解決方法を提供するものであり、高温での非製品タンタル酸リチウム結晶の還元処理においてこのタンタル酸リチウム結晶を劣化させることなく繰り返し使える方法を提供するものであり、また、還元処理されたタンタル酸リチウム単結晶と単一分域化された製品タンタル酸リチウム結晶を還元雰囲気中で接触させ、加熱することで導電率が増加し、かつそのばらつきが小さな単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶の製造方法を提供するものである。

20

#### 【0009】

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明では、重水素を含む第1の還元雰囲気中にて熱処理されたタンタル酸リチウム結晶を、当該熱処理の温度より低い温度でかつ重水素を含む第2の還元雰囲気中において、単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶に接触することで該単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶の導電率を増加することを特徴とする導電率が増加され単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶の製造方法を提供する。加熱還元処理を重水素を含む雰囲気中でおこなうことで非製品タンタル酸リチウム結晶の劣化を抑えることができ、また導電率が増加し、かつばらつきが小さな単一分域化された製品タンタル酸リチウム結晶を得ることができ(請求項1)、この結果この単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶を用いてSAWデバイスを製造したときに均一な特性をもったデバイスができるという方法を提供するものである。

30

#### 【0010】

本発明で、還元雰囲気中の重水素の濃度はその影響を発揮できるようにするため0.5%以上とすることが好ましい(請求項2)。

40

#### 【0011】

本発明で、重水素以外の還元雰囲気を構成するガスとしては通常知られている還元性のガス雰囲気とすればよく、たとえば、一酸化炭素、 $\text{NO}_x$  ( $x < 2.5$ )のいずれか、あるいはこれらのうち2種以上よりなる混合ガス、を含む還元性のガス雰囲気中で処理をすることができる(請求項3)。

#### 【0012】

本発明で還元処理されたタンタル酸リチウム結晶と接触させる単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶としては、スライス処理が行われたウェハ、あるいはラップ処理が行われたウェハを用いることができる(請求項4)。

#### 【0013】

50

本発明で還元雰囲気中にて熱処理されたタンタル酸リチウム結晶は、炭酸リチウムと五酸化タンタルとを秤量し、混合し、電気炉で1000℃以上に加熱することで得られた多結晶のタンタル酸リチウムを貴金属製のルツボに入れ、加熱、溶融後に種結晶を用いて回転引上げ（いわゆるチョクラスキー法）にて育成することでたとえば直径が4インチのタンタル酸リチウム結晶が得られる。

#### 【0014】

このようにして得られた4インチのタンタル酸リチウム結晶を石英台に載せ、封止された炉内に置き、重水素を含む還元性ガスを毎分約1.5リットルの速度で封止炉に流通させ、炉温度を室温から毎分約6.7℃の速度で表1の温度T1まで昇温させ、1時間保持後、炉を毎分約6.7℃の速度で降温させ、250℃以下で炉内に大気を導入し、30℃以下となったところで石英台を炉から取り出すことで還元処理した4インチのタンタル酸リチウム結晶として得られる。

この4インチのタンタル酸リチウム結晶を、たとえばワイヤソーを用いてスライスすることでスライス処理がされた直径4インチ、厚さ0.5mmのスライス処理がおこなわれたタンタル酸リチウム結晶が得られ、さらにこのウェハをラップ機で処理することで直径4インチ、厚さ0.4mmのラップウェハが得られる。

#### 【0015】

上記した還元処理前のたとえば直径4インチのタンタル酸リチウム結晶に貴金属電極を設置し、キュリー点以上の温度、たとえば650℃にて電圧を印加することで単一分域化処理ができ、この単一分域化処理がなされた結晶を、たとえばワイヤソーを用いてスライスすることで直径4インチ、厚さ0.5mmのスライス処理がおこなわれたウェハが得られ、さらにこのウェハをラップ機で処理することで直径4インチ、厚さ0.4mmラップウェハが得られる。

#### 【0016】

本発明で目的とする単一分域化構造をもち、かつ、ばらつきの小さな導電率を向上させたタンタル酸リチウム結晶を得る方法としては、たとえば、単一分域化処理がおこなわれたタンタル酸リチウム結晶ラップウェハと【0014】で示した処理を行った黒く変色した非製品タンタル酸リチウムウェハを接触するように交互に積層し、炉中に設置し、重水素ガスを毎分約1.5リットルの速度で流し、炉の温度を室温から毎分約6.7℃の速度で昇温させ、タンタル酸リチウム結晶のキュリー点以下の温度、たとえば550℃に1時間保持後に炉を毎分約6.7℃の速度で降温し、250℃以下で炉内に大気を導入し、30℃以下となったところでウェハを炉から取り出すことで得られる。

#### 【0017】

本発明で得られたタンタル酸リチウム結晶の導電率は次のように測定した。導電率は体積抵抗率の逆数である。体積抵抗率は三菱油化社製、MCP-HT260及びHRSプローブを用いて測定した。体積抵抗率は次式により得ることができる。

$$\rho = (\pi d^2 / 4 t) \cdot R$$

$\rho$  : 体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$\pi$  : 円周率

$d$  : 中心電極直径 ( $\text{cm}$ )

$t$  : T2処理LTウェハ厚さ ( $\text{cm}$ )

$R$  : 抵抗値 ( $\Omega$ )

500ボルトの電圧を印加し、電圧を印加してから1分後の抵抗値を測定した。この装置を用い、4インチウェハのウェハ中央部とウェハ端部より10mm内側の90度間隔となる4点、合計5点について測定し、最大値と最小値の差をもってばらつきと定義した。

#### 【0018】

本発明で得られた還元雰囲気中で熱処理されたタンタル酸リチウム結晶は、重水素の効果により結晶の劣化がないものであり、単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶と接触した後、再度還元雰囲気中で処理することで再利用が可能であり、この再利用回数が20回以上となるという利点がある。

10

20

30

40

50

また、本発明で得られた単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶は結晶内での導電率のばらつきが小さいものであり、SAWデバイスを製造したときに均一な特性を与えることができるという利点がある。

#### 【発明の実施の形態】

##### 【0019】

タンタル酸リチウムウェハ作製は次の通り行った。y方向40°回転の直径4インチ、長さ50mmのタンタル酸リチウム結晶を、チョクラルスキー法で育成し、単一分域化処理をおこなった。この単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶をワイヤソーにて切断、ラップ加工を行い、厚さ0.4mmの両面ラップウェハを得た。この両面ラップウェハの片面を研磨し、厚さ0.35mmのウェハを得た。このウェハは、無色で半透明であった。

10

##### 【0020】

#### 実施例、比較例

##### ▲1▼還元処理タンタル酸リチウム結晶を得る工程

単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶からなる両面ラップウェハを、炉中に置き、重水素を毎分約1.5リットルの速度で流した。この炉は、水平方向の直径200mmのアルミナ処理管を備えた3つの帯域を有する管状炉から成り立っていた。ウェハを前記処理管の中心に置かれたアルミナ担体によって支持した。アルミナ処理管は、炉から延在しており、したがってこのアルミナ処理管の端部は、室温に晒されることで冷却される。ウェハを処理管中に入れ、次にこの処理管を端部キャップで封止し、ガス流を流し始め、炉の加熱を開始した。炉の温度を室温から毎分約6.7℃の速度で950℃まで昇温した。温度950℃にて1時間保持後、炉を毎分約6.7℃の速度で降温した。250℃以下で炉内に大気を導入し、30℃以下となったところでウェハを炉から取り出すことで黒色をした還元処理タンタル酸リチウム結晶を得た。尚、この結晶は950℃の熱をかけられたので多分域化してしまっている。

20

##### ▲2▼還元処理かつ単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶を得る工程

上記した還元処理タンタル酸リチウム結晶からなるラップウェハと単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶からなる両面ラップウェハを接触するように交互に積層し、炉中に置き、表1の還元ガスを毎分約1.5リットルの速度で流した。この炉は、▲1▼の還元処理工程で用いたものと同一のものである。炉の温度を室温から毎分約6.7℃の速度で昇温した。キュリー点より低い温度である550℃に1時間保持後、炉を毎分約6.7℃の速度で降温した。250℃以下で炉内に大気を導入し、30℃以下となったところでウェハを炉から取り出した。

30

このウェハを両面ラップ後、SAWデバイス用基板として標準的な仕様である片面鏡面とするため研磨機で研磨し、導電率の測定を【0017】にて記載した方法でおこなった。導電率の平均値とばらつきを表1に示す。尚、表1において、導電率の、例えば「9.5E-12」というような記載は、「 $9.5 \times 10^{-12}$ 」という意味である。

##### ▲3▼還元処理タンタル酸リチウム結晶の再生工程

上記した▲2▼の還元処理工程で使用した非製品還元処理タンタル酸リチウム結晶からなるラップウェハは▲1▼の工程に戻すことで再度還元処理タンタル酸リチウム結晶とすることができた。しかし、繰り返しこの再生工程に流すと、タンタル酸リチウム結晶からなるラップウェハが次第に脆くなり、還元処理後に取り出すと割れているため、再利用ができなくなる。

40

この再利用可能な回数は表2のように還元ガス組成で異なる。

ここで、投入したウェハ枚数のうち10%が割れるまで回数を再利用回数と定義する。

#### 【表1】

表1 還元処理かつ単一分域化処理されたタンタル酸リチウム結晶の導電率

	550℃還元処理時のガス組成	導電率の平均値 ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )	導電率のばらつき ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )
実施例 1	100% D <sub>2</sub>	9.5E-12	1.1E-12
実施例 2	0.5%D <sub>2</sub> -99.5%	8.6E-12	1.2E-12
実施例 3	3%D <sub>2</sub> -10%CO-87%Ar	9.2E-12	1.3E-12
実施例 4	3%D <sub>2</sub> -10%N <sub>2</sub> O-87%N <sub>2</sub>	8.5E-12	1.2E-12
比較例 1	100% H <sub>2</sub>	1.2E-11	2.8E-12
比較例 2	0.5%H <sub>2</sub> -99.5%H <sub>2</sub>	9.9E-12	2.5E-12
比較例 3	3%H <sub>2</sub> -10%CO-87%N <sub>2</sub>	1.1E-11	2.6E-12

10

導電率の平均値はウエハ面内 5 点の平均値をサンプル数 5 枚についてさらに平均したもの  
導電率のばらつきはウエハ面内 5 点の差をサンプル数 5 枚について平均したもの

【表 2】

表 2 還元処理タンタル酸リチウム結晶の再生工程

	950℃還元処理時の ガス組成	再利用回数
実施例 5	D2100%	26 回
実施例 6	D20.5%-99.5%N <sub>2</sub>	30 回
比較例 4	H2100%	12 回
比較例 5	H20.5%-99.5%N <sub>2</sub>	15 回

30

実施例、比較例で得られた還元処理タンタル酸リチウムは全て還元処理かつ単一分域化されたタンタル酸リチウム結晶の製造に使うことが可能であった。